

⑫ 公開特許公報(A)

平2-102287

⑤Int. Cl.⁵
 C 09 K 3/10
 // C 08 G 18/84
 C 08 L 75/04
 F 16 J 15/14

識別記号
 NGV
 NGD

庁内整理番号
 D 7043-4H
 G 7043-4H
 7602-4J
 7602-4J
 C 7369-3J

⑬公開 平成2年(1990)4月13日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全13頁)

⑭発明の名称 水分にて硬化可能な一剤式シーリング材組成物

⑰特 願 平1-212873

⑱出 願 平1(1989)8月18日

優先権主張 ⑲1988年8月19日⑳米国(US)㉑234,221

⑳発 明 者 ジャミル パーダチ アメリカ合衆国ミシガン州、ノースヴィル、メドウヒル・
 ドライブ・イースト 36434

㉑発 明 者 ケイス・エイチ・マホニー アメリカ合衆国ミシガン州、グロス・ポイント・シテイ、
 リヴァード 680

㉒出 願 人 パスフ・コーポレイション アメリカ合衆国ニュージャージー州、クリフトン、ブロード・
 ストリート 1255

㉓代 理 人 弁理士 明石 昌毅

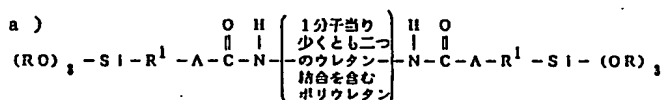
明 細 書

1. 発明の名称

水分にて硬化可能な一剤式シーリング材組成物

2. 特許請求の範囲

(1)



ここに

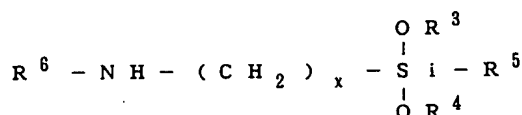
Rは1～6炭素原子の低級アルキルであり、

R¹は2価の炭化水素基、2価の炭化水素
 エーテル基、2価の炭化水素アミノ基よりな
 る群より選択された2価の架橋基であり、

Aは-S-及び-NR²-(R²は水素又
 は1～6炭素原子のアルキル)よりなる群よ
 り選択される

の化学式を有するケイ素にて重合停止されたポリ
 ウレタン重合体と、

b) 重量で100部の前記ポリウレタン重合体当
 り0.2～1.0部のアミノシランであって、



ここに

xは1～3の整数であり、

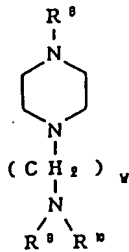
R³及びR⁴は同一又は互いに異っていて
 よく、1～4炭素原子のアルキルより選択さ
 れ、

R⁵は1～4炭素原子のアルキル又は1～
 4炭素原子のアルコキシルであり、

R⁶は水素又は-(CH₂)_yNHR⁷
 (R⁷は水素又は-(CH₂)_zNH₂で
 あり、y及びzは同一又は異なる値であり、1
 ～3の整数である

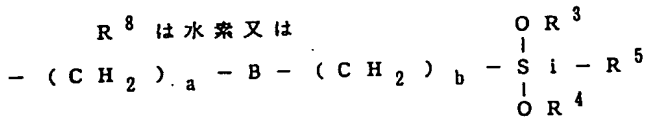
の構造を有するアミノシランと、

c) 重量で100部の前記ポリウレタン重合体当
 り0.2～1.0部の硬化促進剤であって、



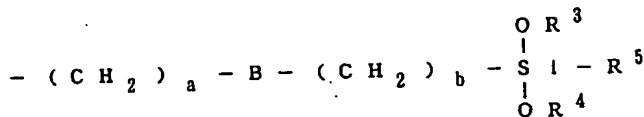
ここに

w は 1 ~ 5 の整数であり、

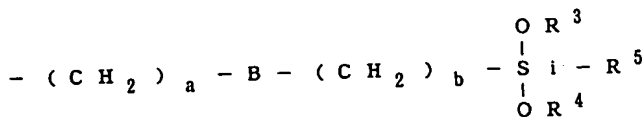


であり、a は 1 ~ 4 の整数であり、b は 0 ~ 4 の整数であり、B は直接結合又は 2 価のヒドロカルビル基又は 2 価のシクロヒドロカルビル基であり、

R⁹ 及び R¹⁰ は水素又は 1 ~ 5 炭素原子のアルキル又は

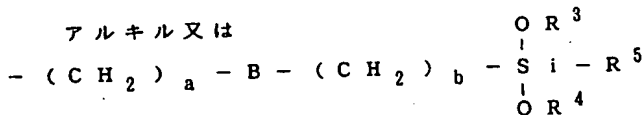


— 3 —



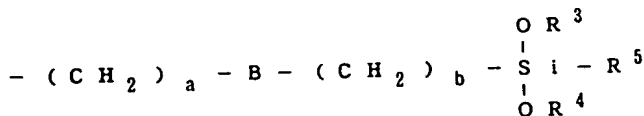
であり、a は 1 ~ 4 の整数であり、b は 0 ~ 4 の整数であり、B は直接結合又は 2 価のヒドロカルビル基又は 2 価のシクロヒドロカルビル基であり、

R⁹ 及び R¹⁰ は水素又は 1 ~ 5 炭素原子のアルキル又は



であり、a、b、B、R³、R⁴、R⁵ は前記の通りであり、

R⁸、R⁹、及び R¹⁰ の少くとも一つは



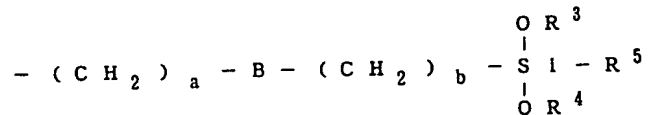
である

の構造を有する化合物より選択された硬化促進剤化合物。

— 5 —

であり、a、b、B、R³、R⁴、R⁵ は前記の通りであり、

R⁸、R⁹、及び R¹⁰ の少くとも一つは

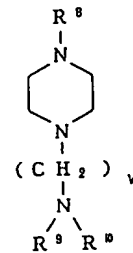


である

の構造を有する化合物及びその混合物より選択された硬化促進剤と、

を含む水分にて硬化可能な一剤式シーリング材組成物。

(2)



ここに

w は 1 ~ 5 の整数であり、

R⁸ は水素又は

— 4 —

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、室温に於て水分にて硬化可能な有機重合体シーリング材組成物に係り、更に詳細にはシリルにて置換されたビペラジニル硬化促進剤を含有し改善された硬化速度を有する室温に於て硬化可能な一剤式のポリウレタンシーリング材組成物に係る。

従来の技術

シーリング材は未硬化状態に於ては注ぐことが可能であり或いは容易に押出し得るパテ状のマスチックを構成する合成エラストマ重合体（顔料を含むものも含まないものもある）より成っている。シーリング材はそれが硬化すると、粘弾性を有しそれが互いに接続しシールする構造要素の相対運動に対応することができるエラストマ物質に転換される。またシーリング材は水分、気体、化学物質に対し密な障壁を形成する。かかるシーリング材は建築工業や自動車工業に於て広く適用されており、特に後者の用途に於ては塗装された乗用車、

— 6 —

トラック、バスの車体に対し固定ウインドのパネルをシールやテールライトのガラスパネルをシールするために広く利用されている。

かかるシーリング材はポリシロキサン重合体及びポリウレタン重合体又はポリアクリレート重合体の如き他の重合体をベースとする組成物を含んでいる。更に現在のシーリング材組成物には種々の化学的メカニズムにて硬化する一剤式の組成物及び二剤式の組成物がある。一剤式のシーリング材組成物は一般にエンドキャップされたベース重合体に加えて反応性を有する架橋剤、及び加熱され又は大気中の水分に曝されると架橋反応を促進する硬化触媒を含有している。一剤式のシーリング材はそれが通常の温度及び水分の条件下にて適用されると、反応して頑丈で柔軟なエラストマシールを形成する。

これに対し二剤式のシーリング材組成物は別々に包装され適用の直前又は適用時に混合されることにより反応して半ば剛固なシーリング材ビードを形成する二つの反応成分を含んでいる。

— 7 —

特許第3, 779, 794号には1, 2, 4-トリメチルピペラジンが記載されており、米国特許第3, 979, 344号にはジブチルジアセテートスズが記載されており、米国特許第4, 038, 239号にはスズ、鉛、水銀、又は鉄の如き第Ⅷ族の金属塩、有機スズ(Ⅳ)化合物及び有機鉛化合物、トリアルキルアミン、N-置換されたピペラジン、N, N'-置換されたピペラジン、ピリジンの如き有機アミンが記載されており、米国特許第4, 469, 831号には脂肪族又は芳香族カルボキシル酸、トルエンスルホン酸が記載されており、米国特許第4, 672, 003号にはシラン又はシロキサンにて置換されたモルホリンが記載されており、米国特許第4, 707, 515号には有機酸及び無機酸、ナフテン酸スズ、オクタン酸スズ、ブチル酸スズ、ジブチルジオクタン酸スズ、ジブチルジラウリルスズ、ジブチルジアセテートスズ、ステアリン酸鉄、オクタン酸鉛、有機アミンの如き有機酸の塩が記載されている。

発明の概要

— 9 —

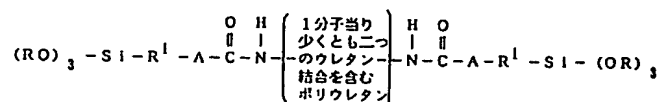
二剤式のシーリング材組成物に於ては、使用に先立ってその成分を正確に計量して混合したり、シーリング材ビードを形成するために二つの成分が同時に適用される場合には適正な混合比が確保されるよう適用に当り二つの成分を正確に計量することが必要であるので、二剤式のシーリング材組成物の適用性は一剤式に比べて劣る。かかる理由から、一剤式のシーリング材が広く利用されている。多数のかかる一剤式の水分にて硬化可能なシーリング材組成物が知られている。一剤式のシーリング材組成物は適宜に且容易に使用可能であるので、特に良好な保管寿命及び迅速な硬化速度を有する一剤式のシーリング材組成物に対する需要が増大している。

水分にて硬化可能なシーリング材の硬化速度を向上させるべく、従来より種々の硬化触媒や硬化促進剤が一剤式のシーリング材組成物に添加されている。下記の米国特許にはポリウレタンをベースとし水分にて硬化可能な一剤式のシーリング材組成物及び硬化触媒が開示されており、特に米国

— 8 —

本発明によれば、水分の存在下に於ける室温にて迅速な硬化速度を有するポリウレタンをベースとする一剤式のシーリング材組成物は、シランにて重合停止されたポリウレタン重合体と、重量で100部のポリウレタン重合体当り約0.2~1.0部のアミノシランと、重量で100部のポリウレタン重合体当り約0.2~1.0部のシリルにて置換されたピペラジニル硬化促進剤とを含んでいる。

シランにてエンドキャップされたポリウレタン重合体は

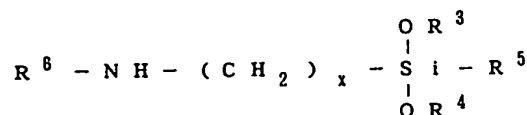


ここにRは1~6炭素原子の低級アルキルであり、R¹は2価の炭化水素基、2価の炭化水素エーテル基、2価の炭化水素アミノ基よりなる群より選択された2価の架橋基であり、基Aは-S-及び-NR²- (R²は水素又は1~6炭素原子のアルキルである)よ

— 10 —

り選択される
なる構造を有している。

アミノシランは



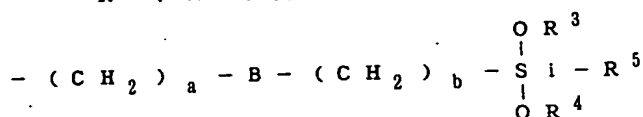
ここに x は 1～3 の整数であり、 R^3 及び R^4 は互いに同一又は異っていてよく、1～4 炭素原子のアルキルより選択され、基 R^5 は 1～4 炭素原子のアルキル又は 1～4 炭素原子のアルコキシルであり、 R^6 は水素又は $-(CH_2)_y NH R^7$ であり、 R^7 は水素又は $-(CH_2)_z NH_2$ である。y 及び z は互いに同一又は異なる値であってよく、1～3 の整数である
の構造を有している。

シリルにて置換されたビペラジニル硬化促進剤は

- 1 1 -

記の通りであり、

R^8 、 R^9 、及び R^{10} の少くとも一つは



である

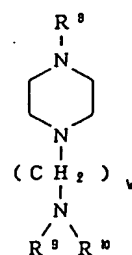
の構造を有するモノシリル、ジシリル、又はトリシリルにて置換されたビペラジニル化合物よりなる群より選択される。

またシーリング材組成物は顔料、チクソトロピー剤、充填材、酸性又は塩基性重合剤等の如く重合体シーリング材組成物の構成成分として一般に知られている他の成分を含んでよい。

これより本発明を更に一層詳細に説明する。

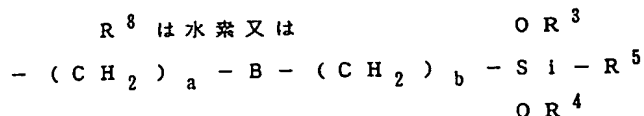
本明細書に於て、「アルキル」なる用語は一つの水素原子を除去することにより分枝を有し或いは有しないアルカンより誘導された炭化水素残留物質を意味する。「アルコキシル」なる用語は親分子の残りの部分に酸素エーテル結合を介して結合されたアルキル基を意味する。また「2 価のヒ

- 1 3 -



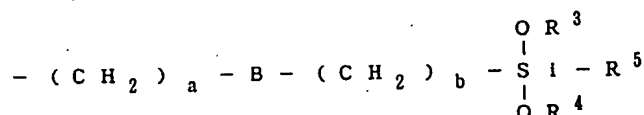
ここに

w は 1～5 の整数であり、



であり、a は 1～4 の整数であり、b は 0～4 の整数であり、B は直接結合又は 2 価のヒドロカルビル基又は 2 価のシクロヒドロカルビル基であり、

R^9 及び R^{10} は水素又は 1～5 炭素原子のアルキル又は

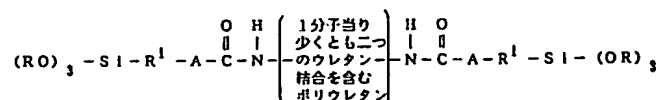


であり、a、b、B、 R^3 、 R^4 、 R^5 は前

- 1 2 -

ドロカルビル」なる用語は飽和又は未飽和の非環式炭化水素より二つの水素原子を除去することにより誘導された分枝を有する或いは分枝を有しない炭化水素基を意味する。また「2 価のヒドロカルビル」なる用語はフェニル、アルキルフェニル、フェニルアルキル等の如く 1 又はそれ以上の炭素環式芳香族炭素環を含む炭化水素より二つの水素原子を除去することにより誘導された基を意味する。更に「2 価のシクロヒドロカルビル」なる用語はシクロヘキサン、アルキルシクロヘキサン等の炭素環式非芳香族炭化水素環より二つの水素原子を除去することにより誘導された基を意味する。

本発明のシーリング材組成物は、ベースとして約 10,000～30,000 の範囲の平均分子量を有し、下記の構造を有するシランにてエンドキャップされたポリウレタン重合体を含んでいる。



- 1 4 -

ここに R 、 R^1 、 A は前述の如く定義される。

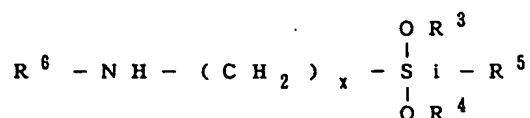
かかるシランにてエンドキャップされたポリウレタン重合体は、1分子当たり少くとも二つの自由ヒドロキシル基を有するポリエーテルポリオールを1分子当たり少くとも二つのイソシアネート反応基を有するイソシアネート化合物と反応させることによる従来の重合法により形成される。ポリエーテルポリオール及びイソシアネート化合物は約8:1～約12:1の重量比にて反応される。出発原料としてのポリエーテルポリオールは約1000～5000の平均分子量を有していることが好ましい。一つのかかる好ましい出発原料はアメリカ合衆国ニューヨーク州、ニューヨーク、パーク・アヴェニュー270所在のUnion Carbide Corp. よりポリプロピレングリコール2025として販売されているポリプロピレングリコールである。

出発原料としてのイソシアネート化合物はかかる用途に使用されることが当技術分野に於て知られている種々の材料より選定されてよいが、一つのかかる好ましい物質はトルエンジイソシアネー

— 15 —

の少量のチクソトロピー剤がシーリング材組成物の流動性を調整するために添加されてよい。かかる目的に適した一つの典型的なチクソトロピー剤はアメリカ合衆国ニュージャージー州、ハイツタウン所在のNL Chemicals, Inc. より販売されているThixseal 1085である。

追加のアミノシランが重量で100部のポリウレタン重合体当たり約0.2～1.0部（好ましくは0.4～0.8部）の量にてシーリング材組成物に添加される。使用されるアミノシランは



ここに x は1～3の整数であり、 R^3 及び R^4 は互いに同一又は異なってよく、1～4炭素原子のアルキルより選択される。基 R^5 は1～4炭素原子のアルキル又は1～4炭素原子のアルコキシルであり、 R^6 は水素又は $-(CH_2)_y NHR^7$ である。 R^7 は水素又は $-(CH_2)_z NH_2$ であり、 y 及び

— 17 —

トである。

これら二つの単量体の反応により形成される共重合体は $-A-R^1-Si-(OR)_3$ なる構造を有するシラン基にてエンドキャップされる。基 A は硫黄又はアルキル部分が1～6の炭素原子を含むアルキルアミノ基である。架橋基 R^1 は2価の炭化水素基、1又はそれ以上の酸素エーテル結合を含む2価の炭化水素基、又は1又はそれ以上の $>NH$ 結合を含む2価の炭化水素基であってよい。ポリウレタン重合体のエンドキャップ処理はポリエーテルポリオール及びイソシアネート化合物を含有する反応混合物に前述のUnion Carbide Corp. より販売されているγアミノプロピルトリメトキシシラン (A1110) の如きアミノシラン化合物を混入することにより達成される。

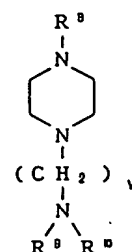
シランにてエンドキャップされたポリウレタン重合体は重量で100部のポリウレタン重合体当たり約20～50部のカーボンブラックの如き顔料若しくは充填材と混合される。重量で100部のポリウレタン重合体当たり約0.25～0.75部

— 16 —

z は互いに同一又は異なる値であってよく、1～3の整数である

の化学式を有する化合物より選択される。かかる目的に適した物質は前述のUnion Carbide Corp. より販売されているA1110、A1120、A1130の如きアミノシランである。

本発明のシーリング材組成物は重量で100部のポリウレタン重合体当たり約0.2～1.0部（好ましくは約0.2～0.8部）の下記の構造を有する化合物より選択されたシリルにて置換されたピペラジニル硬化促進剤を含有している。

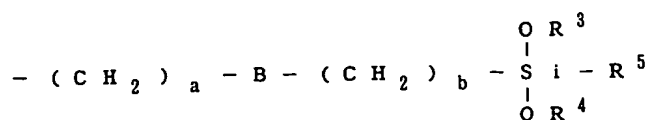


ここに

w は1～5の整数であり、

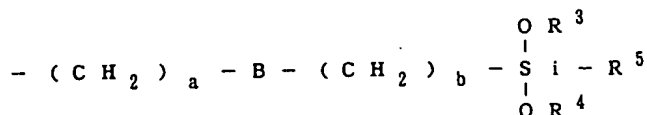
R^8 は水素又は

— 18 —



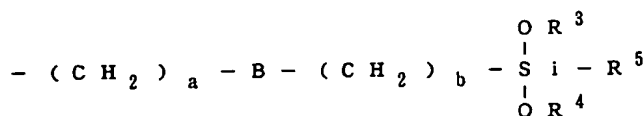
であり、a は 1～4 の整数であり、b は 0～4 の整数であり、B は直接結合又は 2 価のヒドロカルビル基又は 2 価のシクロヒドロカルビル基であり、

R⁹ 及び R¹⁰ は水素又は 1～5 炭素原子のアルキル又は



であり、a、b、B、R³、R⁴、R⁵ は前記の通りであり、

R⁸、R⁹、及び R¹⁰ の少くとも一つは



である。

好ましい置換されたビペラジン化合物は、ビペ

— 19 —

つの出発原料を実質的に完全に反応させるに十分な時間に互り、典型的には約 2～6 時間に互り行われる。

出発原料としてのクロロシラン化合物はアメリカ合衆国ペンシルバニア州、プリストル、バートラム・ロード所在の Dynamit Nobel Chemicals, Silanes & Silicones Group より販売されている。また出発原料としてのアミノアルキルにて置換されたビペラジンはアメリカ合衆国ウイコンシン州、ミルウォーキー、ウエスト・セント・ポール・アヴェニュー 940 所在の Aldrich Chemical Co. 等より販売されており、また有機化学の従事者に知られている従来の方法により容易に合成される。

出発原料としてのビペラジン化合物がジアルキルアミノアルキルビペラジン化合物、アルキルアミノアルキルビペラジン化合物、アミノアルキルビペラジン化合物であるか否かに応じてクロロシランに対する反応部位がそれぞれ一つ、二つ、三つ存在するので、クロロシランとビペラジン化合

— 21 —

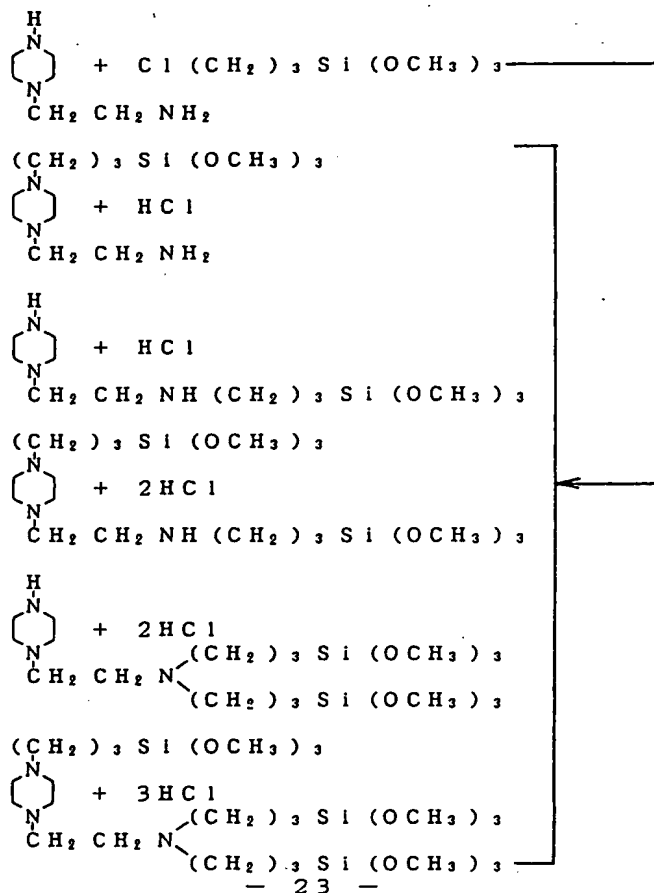
ラジンの一つの環窒素原子がシリル基にて置換され、他の環窒素原子が (a) 1～5 炭素原子のアミノアルキル、(b) 2～10 炭素原子のアルキルアミノアルキル、又は (c) 3～15 炭素原子のジアルキルアミノアルキル、例えばアミノメチル、メチルアミノメチル、ジメチルアミノメチル、1-及び 2-アミノエチル、2-(メチルアミノ)エチル、2-(ジメチルアミノ)エチル、2-(エチルアミノ)エチル、2-(ジエチルアミノ)エチル、1-、2-又は 3-アミノプロピル、3-(メチルアミノ)プロピル、3-(ジメチルアミノ)プロピル等にて置換された化合物を含んでいる。

本発明のシーリング剤組成物に使用されるに適したシリルにて置換されたビペラジン化合物は、約 50～100℃、好ましくは約 80℃ の温度に於て 1, 1, 1-トリクロロエタンの如きアプロチックな不活性の極性有機溶媒中にて適当なクロロシランを所望の置換されたビペラジン化合物と反応させることにより形成される。この反応は二

— 20 —

物との間の反応により製品の混合物が得られる。この反応プロセスは 1-(2-アミノエチル)ビペラジンと 1-クロロ-3-(トリメトキシシリル)プロパンとの間の反応については以下の如く表わされる。

— 22 —



特定の理論に固執し他の理論を排除する訳ではないが、シリルにて置換されたビペラジニル化合物の機能は少くとも三つあるものと考えられる。まず第一にシリルにて置換されたビペラジニル化合物は重合体組成物の硬化を促進することを補助するものと考えられ、第二に形成されるエラストマの粘着性を向上させ、第三に置換されたビペラジニル化合物中に存在するアミン基はシーリング材組成物中に於て酸捕捉剤として作用し、これによりシーリング材組成物の保管寿命を長くするものと考えられる。

本発明によれば、シーリング材組成物に上述の如き置換されたビペラジニル硬化促進剤を混入することにより、下記の表 A に示されたデータより明らかである如く、チタン酸エステル促進剤化合物を含有しない同様のシーリング材組成物に於ける硬化速度に比して硬化速度を大きく増大させることができる。かくして硬化速度が増大されることにより、本発明のシーリング材が例えば固定ウインドパネルやテールライトガラスパネルを自動

— 24 —

車の車体に対しシールする（かかる領域に於ては緩慢にしか硬化しないシーリング材は連続生産組立ラインの運転に於て種々の問題を生じる）ことに使用される場合に多大な利点を得られる。

試験方法

本発明に従って形成された幾つかのシーリング材のラップ剪断強さが下記の方法に従って試験された。各場合に於て、二つの予めプライマー塗られ塗装された 1 インチ × 0.32 インチ (2.54 cm × 0.81 cm) の鋼板を長さ 1 インチ (2.54 cm)、幅 0.25 インチ (0.64 cm)、厚さ 5/16 インチ (0.79 cm) のシーリング材ビードにて接合することにより数対の剪断強さ試験板が形成された。シーリング材ビードはシーリング材チューブにより試験板の 1 インチ (2.54 cm) のエッジの一方に沿って適用された。次いで試験板はシーリング材ビードの厚さが約 0.25 インチ (0.64 cm) になるよう互いに押付けられた。

互いに接合される試験板に適用されたシーリン

— 25 —

グ材ビードは室温及び 50% の相対湿度の条件下にて 3 時間 ~ 7 日間に亘り硬化された。各場合に於て適当な硬化時間が経過した後、各シーリング材ビードの剪断強さが接合された試験板の面に平行な方向に試験板を引張ることにより Instron 試験機上にて試験された。これらの試験の結果を試験された組成物の他の特性と共に下記の表 A に示す。

— 26 —

表 A

本発明のシーリング剤組成物
の剪断強さ及び特性

例	特 性	値
5	ラップ剪断強さ (3 時間後)	9 5 psi (6 . 6 8 kg / cm ²)
	ラップ剪断強さ (2 4 時間後)	9 5 psi (6 . 6 8 kg / cm ²)
	ラップ剪断強さ (4 8 時間後)	9 5 psi (6 . 6 8 kg / cm ²)
	ラップ剪断強さ (7 日間後)	9 5 psi (6 . 6 8 kg / cm ²)
	引張り強さ (ASTM D1002)	9 5 psi (6 . 6 8 kg / cm ²)
	伸び	2 0 0 %

— 2 7 —

表 A

本発明のシーリング剤組成物
の剪断強さ及び特性

例	特 性	値
5	ラップ剪断強さ (3 時間後)	9 5 psi (6 . 6 8 kg / cm ²)
	ラップ剪断強さ (2 4 時間後)	4 9 0 psi (3 4 . 5 kg / cm ²)
	ラップ剪断強さ (4 8 時間後)	6 8 5 psi (4 8 . 2 kg / cm ²)
	ラップ剪断強さ (7 日間後)	9 7 5 psi (6 8 . 6 kg / cm ²)
	引張り強さ (ASTM D1002)	1 0 0 0 psi (7 0 . 3 kg / cm ²)
	伸び	2 0 0 %
	硬さ (ショア A) (ASTM D2240)	5 5

— 2 8 —

表 A (続き)

例	特 性	値
6	ラップ剪断強さ (3 時間後)	9 0 psi (6 . 3 3 kg / cm ²)
	ラップ剪断強さ (2 4 時間後)	4 3 0 psi (3 0 . 2 kg / cm ²)
	ラップ剪断強さ (4 8 時間後)	7 0 0 psi (4 9 . 2 kg / cm ²)
	ラップ剪断強さ (7 日間後)	1 0 1 0 psi (7 1 . 0 kg / cm ²)
	引張り強さ (ASTM D1002)	9 3 0 psi (6 5 . 4 kg / cm ²)
	伸び	2 5 0 %
	硬さ (ショア A) (ASTM D2240)	5 5

— 2 9 —

表 A (続き)

例	特 性	値
7	ラップ剪断強さ (3 時間後)	6 0 psi (4 . 2 2 kg / cm ²)
	ラップ剪断強さ (2 4 時間後)	4 0 5 psi (2 8 . 5 kg / cm ²)
	ラップ剪断強さ (4 8 時間後)	6 1 0 psi (4 2 . 9 kg / cm ²)
	ラップ剪断強さ (7 日間後)	8 0 0 psi (5 6 . 2 kg / cm ²)
	引張り強さ (ASTM D1002)	8 6 0 psi (6 0 . 5 kg / cm ²)
	伸び	3 5 0 %
	硬さ (ショア A) (ASTM D2240)	5 2

— 3 0 —

表 A (続き)

例	特 性	値
8	ラップ剪断強さ (3 時間後)	9 0 psi (6 . 3 3 kg / cm ²)
	ラップ剪断強さ (2 4 時間後)	4 8 5 psi (3 4 . 1 kg / cm ²)
	ラップ剪断強さ (4 8 時間後)	7 1 5 psi (5 0 . 3 kg / cm ²)
	ラップ剪断強さ (7 日間後)	8 8 8 psi (6 2 . 4 kg / cm ²)
	引張り強さ (ASTM D1002)	1 0 5 0 psi (7 3 . 8 kg / cm ²)
	伸び	3 0 0 %
	硬さ (ショア A) (ASTM D2240)	5 0

- 3 1 -

例 5 及び 1 0 のデータの比較より解る如く、本発明の硬化促進剤を含有するシーリング材組成物は遥かに早い硬化速度を有する。例 5 の組成物は本発明の好ましい促進剤を含有し、例 1 0 の組成物は促進剤が含まれていない点を除き例 5 の組成物と同一であった。3 時間の硬化後の例 5 の材料のラップ剪断強さは例 9 の材料のラップ剪断強さのほぼ 9 倍であった。

更に例 5、8、9 の組成物の 3 時間後のラップ剪断強さを比較することより解る如く、表 A のデータは硬化促進剤の量が増大されればされるほど硬化速度が増大することを示している。各場合に於て 3 時間後のラップ剪断強さは硬化促進剤の量が増大されるにつれて増大した。例 8 及び 9 に於て、アミノシランが含まれていないことの影響を試験すべくアミノシランが省略され、これらの例についてのデータはアミノシランが省略されることは硬化速度の向上に殆ど影響しないことを示している (但し最終的なシーリング材組成物の接着性の如き他の望ましい性質を向上させるためには

- 3 3 -

表 A (続き)

例	特 性	値
9	ラップ剪断強さ (3 時間後)	1 2 5 psi (8 . 7 9 kg / cm ²)
	ラップ剪断強さ (2 4 時間後)	5 0 8 psi (3 5 . 7 kg / cm ²)
	ラップ剪断強さ (4 8 時間後)	6 9 4 psi (4 8 . 8 kg / cm ²)
	ラップ剪断強さ (7 日間後)	1 0 5 0 psi (7 3 . 8 kg / cm ²)
1 0	ラップ剪断強さ (3 時間後)	1 1 psi (0 . 7 7 kg / cm ²)
	ラップ剪断強さ (2 4 時間後)	3 4 8 psi (2 4 . 5 kg / cm ²)
	ラップ剪断強さ (4 8 時間後)	4 9 0 psi (3 4 . 5 kg / cm ²)
	ラップ剪断強さ (7 日間後)	7 0 7 psi (4 9 . 7 kg / cm ²)

- 3 2 -

アミノシランが含まれていることが好ましい)。

以下の例は当業者が本発明を実施することを可能にするためのものである。即ちこれらの例は本発明を説明するためのものであり本発明の範囲を制限するものではない。

出発原料の準備

例 1

ベースとなるポリウレタン重合体の形成

米国特許第 3, 6 3 2, 5 5 7 号に記載された種類のシランにてエンドキャップされたポリウレタン重合体が以下の如く形成された。

- 3 4 -

A. Nlax PPG 2025 ONE	2001.00g
(Union Carbide Corp. 製の分子量 2000 のポリエーテルポリオール)	
Hylene (登録商標)	204.00g
(E.I. duPont de Nemours & Co. 製の 80 : 20 グレードのトルエンジイソシアネート)	
氷酢酸	0.55g
ジブチルジアセテートスズ	0.45g
B. 無水トルエン	110.00g
C. 無水トルエン	81.00g
シラン A 1 1 1 0	68.30g
(Union Carbide Corp. 製の (γ-アミノプロピル) トリメトキシシラン)	

D. 無水トルエン 273.00g

まず上述の成分 A が混合され、無水条件下にて 155°F (68.3°C) に加熱され、55 分間その温度に維持された。前記 55 分間が経過した時

- 35 -

4 g の 1 - (2 - アミノエチル) - ビペラジンと共に 198.72 g のクロロプロピルトリメトキシシランが導入された。次いでこの混合物が連続的に攪拌される状態で 4 時間に亘り 80°C に加熱され、しかる後室温に冷却された。次いでこの反応混合物が素早く濾過されることにより、形成された 1 - (2 - アミノエチル) ビペラジンの水酸化物の塩が収集された。濾過液は蒸溜されることにより 10 mmHg (69 kPa) に於て 120 ~ 143°C の沸点を有する淡い黄色のオイルの状態をなす 182 g の 1 - [2 - [3 - (トリメトキシシリル) - プロピル] アミノエチル] ビペラジンを形成した。この歩留りは理論歩留りの 64% に対応していた。この物質が後述の例 5 に於て後述の如く本発明のシーリング材組成物に於ける硬化促進剤及び接着促進剤として使用された。

上述の主要な反応生成物と共に、少量の三つの他の生成物、即ち a) 1 - (2 - アミノエチル) - 4 - [3 - (トリメトキシシリル) プロピル] ビペラジン、b) ビス [3 - (トリメトキシシリル) プロピル] ビペラジン、c) 1, 4 - ビス [3 - (トリメトキシシリル) プロピル] ビペラジンが得られた。

- 37 -

点に於て上述の B が添加された。次いで 45 分間かけて混合物の温度が 105°F (40.6°C) に徐々に低下され、2 時間 15 分間加熱が継続された。2 時間 15 分が経過した時点に於て C が混合物に添加され、得られた混合物が更に 2 時間 15 分間 150 ~ 165°F (65.6 ~ 73.9°C) に加熱された。この時間中に反応混合物のサンプルが自由イソシアネート官能基について試験された。試験により残留する自由イソシアネートが存在しないことが認められた時点に於て D が添加され、混合物は還流条件下にて短時間加熱された。次いで混合物は脱ガスされ、室温に冷却された。

例 2

1 - [2 - [3 - (トリメトキシシリル) プロピル] アミノエチル] ビペラジン促進剤の形成

四つのネック部を有する 1 L のフラスコに温度計、凝縮器、窒素ガス用の導入管、排出ガス用の排出管が装着された。このフラスコ内に 50 g の無水 1, 1, 1 - トリクロロエタン及び 86.1 g の

- 36 -

1 - (2 - アミノエチル) - ビペラジン、c) 1, 4 - ビス [3 - (トリメトキシシリル) プロピル] ビペラジンが得られた。

例 3

1 - [2 - [3 - (トリメトキシシリル) プロピル] アミノエチル] ビペラジン促進剤の形成

241 g のクロロプロピルトリメトキシシラン及び 110 g の 2 - アミノエチルビペラジンを出発原料として、例 2 に於て記載されたプロセスが使用されることにより、5 mmHg (34 kPa) に於て 145 ~ 163°C の沸点を有する 75 g の見出しに記載された化合物が形成された。

例 4

1 - [2 - [3 - (メチルジメトキシシリル) プロピル] アミノエチル] ビペラジン促進剤の形成

182.7 g のクロロプロピルメチルジメトキシシラン及び 79 g の 2 - アミノエチルビペラジンを出発原料として、例 2 に於て記載されたプロセスが使用されることにより、5 mmHg (34 kPa) に於て 145 ~ 163°C の沸点を有する 75 g の見出しに記載された化合物が形成された。

- 38 -

セスが使用されることにより、5 mmHg (3.4 kPa) に於て 90 ~ 110 °C の沸点を有する 75 g の見出しに記載された化合物が形成された。

シーリング材組成物の形成

例 5

例 2 の硬化促進剤を含有するシーリング材組成物の形成

二重の混合ブレードを有する 5 ガロン (19 l) のメイヤーズ (Meyers) ミキサに、25 ポンド (11.34 kg) の例 1 のシランにて重合停止されたポリウレタン重合体組成物が装入され、3 ポンド (1.36 kg) の無水メタノールと共に僅かに減圧された状態で 5 分間完全に攪拌された。

次いでこの混合物に対し接着促進剤である 64 g の N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン (Union Carbide Corp. 製)、77 g のレオロジー制御剤 (NL Chemicals, Inc. 製の Thixseal 1084)、64 g の酸化防止剤 (American Cyanamide Co. 製の DBTDA)、12.0 g の

— 39 —

6 1- [2- [3- (トリ
6 メトキシシリル) プロピル]

アミノエチル] ビベラジン促進剤

酸化防止剤 A0 2246 0.56

ジブチルジアセテートスズ 0.11

例 6

例 3 の硬化促進剤を含有するシーリング材組成物の形成

例 5 と同一のプロセスを使用して下記の組成を有するシーリング材が形成された。

成 分	重量部
ポリウレタン重合体	100
溶媒 (メタノール)	7.76
カーボンブラック	40.14
チクソトロピー剤	0.68
アミノシラン A 1120	0.5
6 1- [2- [3- (トリ 6 エトキシシリル) プロピル]	0.6

アミノエチル] ビベラジン促進剤

— 41 —

ジブチルジアセテートスズが添加された。得られた混合物が僅かに減圧された状態で 10 分間攪拌され、しかる後硬化促進剤として 75 g の 1- [2- [3- (トリメトキシシリル) プロピル] - アミノエチルビベラジンが添加された。水分含有量が 0.05 vol% 未満になるよう予め乾燥された 10 ポンド (4.54 kg) のカーボンブラックが添加され、得られた混合物が 1 時間混合された。得られた混合物が僅かに減圧された状態で 10 分間攪拌され、室温にまで冷却され、無水条件下にてパッケージ詰めされた。

最終的に得られたシーリング材は重量で 100 部のポリウレタン重合体に対し平準化された値として下記の組成を有していた。

成 分	重量部
ポリウレタン重合体	100
溶媒 (メタノール)	7.76
カーボンブラック	40.14
チクソトロピー剤	0.68
アミノシラン A 1120	0.5
— 40 —	

酸化防止剤 A0 2246	0.56
ジブチルジアセテートスズ	0.11

例 7

例 3 の硬化促進剤を含有するシーリング材組成物の形成

例 5 と同一のプロセスを使用して下記の組成を有するシーリング材が形成された。

成 分	重量部
ポリウレタン重合体	100
溶媒 (メタノール)	7.76
カーボンブラック	40.14
チクソトロピー剤	0.68
アミノシラン A 1120	0.5
6 1- [2- [3- (メチルジ 6 メトキシシリル) プロピル]	0.6
アミノエチル] ビベラジン促進剤	
酸化防止剤 A0 2246	0.56
ジブチルジアセテートスズ	0.11

— 42 —

例 8

例 5 と同一のプロセスを使用して、硬化促進剤の量が低減されアミノシランが省略されたシーリング材組成物が形成された。このシーリング材組成物は以下の組成を有していた。

成 分	重 量 部
ポリウレタン重合体	1 0 0
溶媒 (メタノール)	7 . 7 6
カーボンブラック	4 0 . 1 4
チクソトロピー剤	0 . 6 8
アミノシラン A 1120	
1 - [2 - [3 - (トリ メトキシシリル) プロピル] アミノエチル] ビペラジン促進剤	0 . 4 6
酸化防止剤 AO 2246	0 . 5 6
ジブチルジアセテートスズ	0 . 1 1

例 9

例 5 と同一のプロセスを使用して、硬化促進剤

— 4 3 —

は以下の組成を有していた。

成 分	重 量 部
ポリウレタン重合体	1 0 0
溶媒 (メタノール)	7 . 7 6
カーボンブラック	4 0 . 1 4
チクソトロピー剤	0 . 6 8
アミノシラン A 1120	— — —
促進剤	— — —
酸化防止剤 AO 2246	0 . 5 6
ジブチルジアセテートスズ	0 . 1 1

以上に於ては本発明を幾つかの例について詳細に説明したが、本発明はこれらの例に限定されるものではなく、本発明の範囲内にて他の種々の実施例が可能であることは当業者にとって明らかであろう。

特許出願人 バスフ・コーポレーション
代理人 弁理士 明石 昌 毅

— 4 5 —

の量が増大されアミノシランが省略されたシーリング材組成物が形成された。このシーリング材組成物は以下の組成を有していた。

成 分	重 量 部
ポリウレタン重合体	1 0 0
溶媒 (メタノール)	7 . 7 6
カーボンブラック	4 0 . 1 4
チクソトロピー剤	0 . 6 8
アミノシラン A 1120	— — —
1 - [2 - [3 - (トリ メトキシシリル) プロピル] アミノエチル] ビペラジン促進剤	0 . 7 7
酸化防止剤 AO 2246	0 . 5 6
ジブチルジアセテートスズ	0 . 1 1

例 10

例 5 と同一のプロセスを使用して、硬化促進剤及びアミノシランの両方が省略されたシーリング材組成物が形成された。このシーリング材組成物は以下の組成を有していた。

— 4 4 —

(自 発)

手 続 補 正 書

平成元年9月21日

特許庁長官 殿



1. 事件の表示 平成1年特許願第212873号
2. 発明の名称

水分にて硬化可能な一剤式シーリング材組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国ニュージャージー州、クリフトン、
ブロード・ストリート 1255

名 称 バスフ・コーポレーション

4. 代 理 人

居 所 〒104 東京都中央区新川1丁目5番19号
茅場町長岡ビル3階 電話551-4171

氏 名 (7121) 弁理士 明石 昌 毅



5. 補正の対象 明細書

6. 補正の内容 (1) 明細書第27頁及び第28頁の記載を別紙の如く

補正する。



弁理士 明石 昌 毅

表 A

本発明のシーリング剤組成物
の剪断強さ及び特性

(自 発)

手 続 補 正 書

平成元年9月22日

例	特 性	値
5	ラップ剪断強さ (3 時間後)	9 5 psi (6 . 6 8 kg / cd)
	ラップ剪断強さ (2 4 時間後)	4 9 0 psi (3 4 . 5 kg / cd)
	ラップ剪断強さ (4 8 時間後)	6 8 5 psi (4 8 . 2 kg / cd)
	ラップ剪断強さ (7 日 間 後)	9 7 5 psi (6 8 . 6 kg / cd)
	引 張 り 強 さ (ASTM D1002)	1 0 0 0 psi (7 0 . 3 kg / cd)
	伸 び	2 0 0 %
	硬 さ (シ ョ ア A) (ASTM D2240)	5 5

- 2 -

特許庁長官 殿



1. 事件の表示 平成1年特許願第212873号

2. 発明の名称

水分にて硬化可能な一剤式シーリング材組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国ニュージャージー州、クリフトン、

ブロード・ストリート 1255

名 称 バスフ・コーポレイション

方式 関
審 査

4. 代 理 人

居 所 〒104 東京都中央区新川1丁目5番19号

茅場町長岡ビル3階 電話551-4171

氏 名 (7121) 弁理士 明 石 昌 毅

5. 補正の対象 明細書

6. 補正の内容 別紙の通り



(1) 明細書第12頁第2番目の式を以下の如く
補正する。

